

Praktikum: Organische Analytik und Trennmethoden

Der „Ethertrennungsgang“

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeines	1
1.1	Literatur:	1
1.2	Ethertrennungsgang	2
2	Ethertrennungsgang	3
2.1	Destillat D1	2
2.2	Trennung der etherlöslichen Fraktion E1	3
2.3	Systematische Trennung des festen Rückstandes R1	4
2.4	Trennung wasserlöslicher Verbindungen	4
2.5	Trennung innerhalb einer Gruppe	5
2.6	Identifizierung der isolierten Verbindungen	6
2.7	Nachweis von Heteroatomen	7
2.8	Nachweis funktioneller Gruppen	7
2.9	Typische Derivatisierungen	9
3	Notizen zur Dünnschicht-Chromatographie	11
4	Bestimmung von Mol- und Äquivalentmassen	12
5	Schemata	14

1 Allgemeines

1.1 Literatur:

1. Staudinger, Kern, Kämmerer: Organische Qualitative Analyse, Springer
2. Laatsch: Technik der Organische Trennungsanalyse, Thieme
3. Shriner u.a.: Systematic Identification of Organic Compounds, Wiley
4. Houben-Weyl, Thieme, Organikum, Wiley-VCH
5. Hesse, Meier, Zeeh: Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Thieme
6. Friebolin: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, VCH
7. Kalinowski, Berger, Braun: ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme
8. Bellamy: Ultrarotstrahlung und Chemische Konstitution
9. Günzler, Böck: IR-Spektroskopie
10. Budzikiewicz: Massenspektroskopie
11. Kataloge:
Handbook of Chemistry and Physics
Handbook of tables for organic compound identification, CRC Press
Aldrich Library of IR spectra
Aldrich Library of C13 and H1 FTNMR spectra
Frei zugängliche Datenbanken: z.B. SDBS

1.2. Grundsätzlich sind unbekannte Substanzen und -gemische mit gebührender Vorsicht zu behandeln. Die Anwesenheit toxischer, ätzender, mutagener oder teratogener Verbindungen (als Spuren oder Hauptkomponente) ist zunächst als wahrscheinlich anzunehmen! Ether auf Peroxide testen!
Entsprechende persönliche Schutzmaßnahmen sind zu ergreifen (Laborkittel, Schutzbrille, Handschuhe).

2 Ethertrennungsgang

Vorproben vor Durchführung des Trennungsganges:

1. Geruch - Schlussfolgerungen?
2. Farbe?
3. Homogene Phasen? Suspension? Emulsion?
4. Flüchtigkeit (Erhitzen im Reagenzglas), Stabilität gegen Erhitzen, nicht flüchtige Rückstände? (Eindampfen auf dem Uhrglas)
5. Saure oder basische flüchtige Anteile? - Nachweis durch Erhitzen im RG mit einem angefeuchteten pH-Papier im Dampfraum
6. Wasserlösliche Anteile? Probe im RG mit Wasser unterschichten: Schlierenbildung & pH-Wert, Volumenänderung der org. Phase beim Schütteln
7. Verhalten gegen Natronlauge: Zugabe von 2N NaOH zur Probe im RG:
 - a) Auflösung?
 - b) Veränderung der Phasenzahl
 - c) Salzbildung und Auflösung
 - d) Verfärbung ? Reversibel? (z.B. Nitrophenole - gelb) Wenn ja, im Trennungsgang direkt mit NaOH ausschütteln.
 - e) Verfärbung ? Irreversibel? (z.B. Aldol-Kondensationen) Wenn ja, dann: Im Trennungsgang alkalische Schritte zügig und unter Luftausschluss durchführen (Oxidation der Substanz mit O₂)
9. Wasserdampflichkeit höher Siedender Verbindungen? Im RG eine Probe der Substanz mit 1-2 ml H₂O zum Sieden erhitzen, trübes Destillat im übergestülpten Erlenmeyerkolben enthält wasserdampfliche Verbindungen
10. Peroxide im Ether? Gelbfärbung beim Schütteln in essigsaurer KI-Lösung. Jede Charge Ether, insbesondere auch nach dem Arbeiten mit Peroxyverbindungen oder längerem Lagern testen!

Ethertrennungsgang

Falls Feststoffanteile in der Analyse enthalten sind, diese vorher absaugen und nachher in den Sumpf geben! (**R1**)

Den genauen Ethertrennungsgang finden Sie im Anhang schematisch dargestellt.

Diese Schemata sind nicht ohne Grund fortlaufend nummeriert, sondern sollten in dieser Reihenfolge abgearbeitet werden!

2.1 Destillat D1

Zunächst (wenn lt. Vorprobe vorhanden): Abdestillieren der Anteile mit $K_p < 100$ °C! (**D1**) (Sehr wichtig, da diese Anteile sonst leicht verloren gehen!)

weitere Auftrennung:

- Destillative Trennung
- Reinigung der leichtflüchtigen Komponenten
- Identifizierung

Die Analyse beziehungsweise der Destillationssumpf (und vorher abgetrennte Feststoffe, wenn etherlöslich) mit der 3 bis 5-fachen Menge Diethylether versetzen. Tritt eine Trübung auf eventuell etwas mehr Ether zugeben und die nicht löslichen Verbindungen sich absetzen lassen. Danach wird abgesaugt.

Man erhält die Etherphase **E1** sowie, nach Waschen mit Ether, den Rückstand **R1**.

Der Rückstand **R1** besteht aus polaren, nicht flüchtigen Verbindungen:

Zucker, Polyole, Polyamine, Polycarbonsäuren, Amine, Zwitterionen, Salzen, und evtl höher kondensierte Aromaten

2.2 Trennung der etherlöslichen Fraktion **E1**

Bei Anwesenheit wasserlöslicher Verbindungen:

Die etherische Lösung (ca 50 ml) wird mit 3 x 30 ml H₂O extrahiert und die vereinigten wäßrigen Lösungen mit 20 ml Ether gegengeschüttelt (erneut extrahiert)!

Merke: Äther kommt später! wäßrige Phase im Scheidetrichter unten!

In der Wasserphase (**W2**) finden sich: Polyole, Hydroxycarbonsäuren, (Poly-)Carbonsäuren, einige Aminosäuren, Sulfonsäuren, Aminoalkohole, Aminophenole, wenige Ester, niedere Amine, Polyamine

Die vereinigten etherischen Phasen **E2** (etherlöslich, wasserunlöslich und nicht flüchtig) werden zu **W3** und **E3** weiterverarbeitet: es wird mit mehreren Portionen 10%iger NaHCO₃-Lösung (entspricht einer gesättigten Lösung) ausgeschüttelt bis kein CO₂ mehr entweicht. Man achte hierbei auf den entstehenden Überdruck! Die vereinigten wäßrigen Phasen **W3** werden mit etwas Ether zurückgeschüttelt und der Ether zur Phase **E3** gegeben.

W3 enthält amphotere Verbindungen, stark saure Phenole und Carbonsäuren.

E3 enthält Neutralstoffe, Basen, schwach saure Phenole.

Die Weiterverarbeitung **von W3** erfolgt zu **W4** und **E4**: Ansäuern mit HCl und mit 3 x 30 ml Ether extrahieren. Amphotere Stoffe finden sich in **W4**; in **E4** Säuren und Phenole.

Die Weiterverarbeitung von **E4** erfolgt zu **W5** und **E5** durch Extraktion mit NaOH (Vorsicht: 3 mal Gegenschütteln). Es werden saure Verbindungen wie Phenole, einige Carbonsäuren (auch aus leicht hydrolysierenden Estern), stark CH-acide oder NH-acide Verbindungen in die wässrige Phase **W5** übergehen und werden anschließend durch Ansäuern mit HCl und Extraktion mit Ether gewonnen: Fraktion **E6**.

Die etherische Phase **E5** wird in die Teile **W7** und **E7** getrennt: durch Ansäuern mit HCl, trennen und Gegenschütteln. **W7** wird mit NaOH alkalisiert und mit Ether extrahiert: Es resultiert eine Etherphase **E8**, in der wenig wasserlösliche organische Basen sein sollten und eine wässrige Phase **W8**, die keine organischen Produkte enthalten sollte.

Die etherische Phase **E7** sollte (nach sorgfältigem Trocknen - z.B. mit Na₂SO₄) nur noch organische Neutralstoffe, inklusive sehr schwach basischer Arylamine und sehr schwach saurer Heterene enthalten. Hier können zum Teil direkte Identifizierungen versucht werden, besser ist jedoch der systematische Weg.

Einige **Vorproben** können wichtige Hinweise geben, die das Problem stark vereinfachen:

Alkalische Reaktion? Wenn ja, dann: Starke Basen, insbesondere Di- und Polyamine, Aminoalkohole

Etherunlösliche Neutralstoffe: Neben Salzen organischer Säuren und Basen insbesondere Polyhydroxyverbindungen (Zucker, . . .), Betaine wie Aminosäuren (N?, Löslichkeit in NaOH und HCl, Ninhydrin?) und einige starke H-Brücken bildende

Verbindungen (Imide, Hydrazide, . . .) auch einige Aromaten wie Phenanthren, Anthracen, Chinone . . .

Aromaten und Chinone können meist mit Toluol oder Chloroform extrahiert werden.

Mit trockenem Erhitzen karamelisiert man Zucker (Geruch) und in Gegenwart von Aminosäuren findet die Maillard-Reaktion statt.

2.3 Systematische Trennung des unlöslichen Rückstandes R1

Digerieren mit Wasser trennt wasserlösliche Verbindungen (in **RW2**) von ether- und wasserunlöslichen Stoffen (**R2**). **R2** wird mit konzentrierter HCl angesäuert und mit Ether extrahiert: **RE3** enthält etherlösliche Säuren, die z.B. aus den Salzen freigesetzt wurden.

Die sauer-wäßrige Phase **RW3** wird mit NaOH alkalisiert und mit Ether extrahiert: Die Extraktion liefert **RE5** in der sich etherlösliche organische Basen (ebenfalls aus Salzen freigesetzt), finden. In der wäßrigen Phase **RW5** bleiben amphotere Verbindungen und stark hydrophile Verbindungen wie Kohlenhydrate, Aminosäuren, Harnstoffe, Polyole, Polyether . . . zurück.

Der ether- und wasserunlösliche Rückstand **R2** wird mit verdünnter Salzsäure digeriert, filtriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält in der wäßrigen Phase **RW4** die wasserlöslichen Säuren und den säureunlöslichen Rückstand **R4**, der mit 2N NaOH digeriert wird: es lösen sich Säuren in der Fraktion **RW6** während alkaliunlösliche Neutralstoffe als **R6** zurückbleiben.

Die in den etherischen und wäßrigen Phasen vorhandenen Verbindungen können zum Teil durch Salzbildung in der Ursubstanz sowohl in der etherlöslichen Fraktion **E1** wie im Rückstand **R1** vorhanden sein! Behandlung der etherlöslichen Phasen wie üblich, die wasserlöslichen Phasen müssen im allgemeinen neutralisiert und eingedampft werden. Man beachte hierbei die Gefahr des Verlustes wasserdampf-flüchtiger Komponenten (Man erkennt dies manchmal an der Trübung des Destillates oder dessen pH-Wert). Aus dem trockenen Rückstand (NaCl und organische Verbindungen) müssen die organischen Verbindungen extrahiert werden, z.B. mit Ethanol oder Aceton (Soxhlet).

Alternative: Die Isolierung gut wasserlöslicher Verbindungen aus wässriger Lösung: Extraktion mit Hilfe eines Perforators. Hilfreich ist ebenfalls oft Aussalzen, insbesondere mit NaCl. Zur Extraktion von Säuren kann (oder muß) die wässrige Phase mit Phosphorsäure angesäuert werden, bei Basen verwendet man hingegen Pottasche, eventuell sogar Ätzkali.

Wasserdampfdestillation trennt dampfflüchtige Verbindungen von nicht dampfflüchtigem Rückstand. Dampfdestillation des mit Phosphorsäure angesäuerten Destillats trennt neutrale und saure von basischen Verbindungen. Letztere sind durch alkalisieren extrahierbar oder destillierbar und eine Trennung neutraler und saurer Verbindungen gelingt nach alkalisieren durch Wasserdampfdestillation.

2.4 Trennung wasserlöslicher Verbindungen

Das Gemisch wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Die Trennung erfolgt in wasserdampf-flüchtige Anteile **WD1** vom Rückstand **R1**. Der Rückstand wird danach eingedampft und im Ethertrennungsgang weiterverarbeitet.

Der wasserdampf-flüchtige Anteil **WD1** wird mit Phosphorsäure angesäuert und erneut mit Wasserdampf destilliert. Die Basen **R2** werden damit von den neutralen und sauren Verbindungen **WD2** abgetrennt.

Alkalisieren von **R1** mit NaOH und anschließende Wasserdampfdestillation liefert eine wäßrige Lösung von Aminen **WD3**, deren Isolierung durch Perforation (eventuell aus mit K_2CO_3 -gesättigter oder mit NaOH alkalisierter Lösung) oder durch Zusatz von Salzsäure und Eindampfen (als Hydrochloride) erfolgen kann.

Das Destillat **WD2** wird alkalisiert und erneut mit Wasserdampf destilliert. Man erhält **WD4** und Rückstand **R3**. **WD4** enthält flüchtige Neutralstoffe und **R3** die Natriumsalze flüchtiger Säuren. Das Destillat **WD4** wird mit K_2CO_3 gesättigt (oder mit Aceton versetzt und dann mit K_2CO_3 gesättigt) und die organische Phase abgetrennt. Dann: Destillation, Prüfung auf Alkohole, Aldehyde, Ketone . . .

Der Rückstand **R3** wird wiederum mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Resultat ist eine wäßrige Lösung der freien Säuren.

Vorsicht ist bei Anwesenheit leicht hydrolysierbarer Verbindungen (z.B. einige Ester – Geruch!) geboten. Hier muss ein anderes Verfahren angewendet werden:

Sättigen der wässrigen Analyse mit K_2CO_3 unter Kühlung, danach Abtrennen der organischen Schicht **O1** von der Salzlösung **W1**.

O1 wird mit H_3PO_4 neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert: **WD1** und **R1**.

R1 enthält Basen. Die Lösung wird dann mit NaOH alkalisiert und eventuell im Wasserdampf destilliert.

WD1 wird nun wiederum mit K_2CO_3 gesättigt und unter Kühlung extrahiert/perforiert. Die Salzlösung **W1** wird mit Phosphorsäure angesäuert. Diese Phase **ND1** enthält schwerlösliche Säuren. **W2** wird mit Wasserdampf destilliert: **WD1** (flüchtige Säuren) und Sumpf **S1**. Der Sumpf wird bis zur Trockene eingedampft (Vorsicht: Nicht pyrolysieren!) und enthält nichtflüchtige wasserlösliche Säuren, die meist mit heißen Ethanol extrahiert werden können.

Nach der Extraktion muß die Etherphase getrocknet werden: Sämtliche Etherextrakte sind vor den analytischen Reaktionen mit einem inerten Trockenmittel (z.B. 20 minütige Einwirkung von Na_2SO_4 bzw. gemörsertem $CaCl_2$) sehr gut zu trocknen. Es ist empfehlenswert die Zugabe des Trockenmittels in Portionen zu gestalten. Bei erscheinen einer flüssigen Salzphase sollte dekantiert werden bevor weiteres Trockenmittel zugegeben wird. Erst dann ist der Ether abzudestillieren. Bei der Vermutung einer flüchtigen Verbindung im Destillat wird eine Kolonne empfohlen. Prinzipiell können in einem Etherextrakt mehrere Verbindungen vorliegen: auf Einheitlichkeit prüfen! (DC, GC, IR, Destillation).

2.5 Trennung innerhalb einer Gruppe

Mögliche physikalische Trennungen:

Destillation

Wasserdampfdestillation

Kristallisation

Sublimation

Chromatographie (DC, GC, HPLC . . .)

Die chemische Trennung ist weitaus komplexer, hier ein paar Beispiele:

Aldehyde & Ketone von anderen Neutralverbindungen:

Extraktion als Hydrogensulfit-Addukte,

Bildung der kristallinen Dinitrophenylhydazone (gelber bis roter Niederschlag)

Extraktion mit Girard-Reagenzien

Alkohole aus Neutralverbindungen:

Bildung der Dinitro- oder p-Nitrobenzoate
Trennung von Amingemischen: Siehe Hinsberg-Trennung in der Literatur
Ether von (Nitro-, Halogen-)Kohlenwasserstoffen:
Extraktion mit konzentrierter HCl oder starker H₂SO₄
Alkyl-Cl, -Br, -I von Kohlenwasserstoffen und Ethern
über Grignard-Verbindung und Umwandlung zur Carbonsäure mit CO₂
Ester von alkalistabilen Neutralstoffen:
Verseifung Vorsicht!: Neuer Alkohol und neue Carbonsäure!!!
Carbonsäure von Phenol: Extraktion bei pH = 8,5

2.6 Identifizierung der isolierten Verbindungen

Die Identifizierung erfolgt durch Vorproben, Gruppenreagentien und schließlich durch Derivatisierung.

Bayer-Probe und Bromaddition: spontane Entfärbungen weisen auf Alkene hin.
Brechungsindex-Bestimmung unterscheidet Aromaten, Nitroverbindungen und stark halogenierte Verbindungen mit $n_D > 1.5$ von Aliphaten!

4. Aromaten:

a) etwas AlCl₃ auf die Wandung im RG, CHCl₃-Lösung der Analyse zutropfen:
intensive Verfärbungen deuten auf S_EAr-fähige Arene

5. Brennproben:

- a) relatives Verhältnis von C/H/O in Abhängigkeit von Flammenfärbung
- b) saure Verbrennungsgase?! Halogene
- c) Verpuffen: Poly-Nitroverbindungen, Azide . . .

6. Fluoreszenztests:

- a) erscheinen bei 254nm Licht dunkle Flecken auf hellem Grund (Absorption des Fluoreszenzlichtes des Indikators im Kieselgel der DC-Platten durch Substanz):
weist auf Verbindungen hin, die ein konjugiertes Doppelbindungssystem besitzen
:Enole, Polyene, Arene, . . .
- b) Bei Bestrahlung mit langwelligem UV: Helle Flecke auf dunklem Grund: Größere
Konjugierte Verbindungen (Stilbene, kondensierte Arene . . .)

2.7 Nachweis von Heteroatomen

Hinweise in Vorproben:

- a) alkalische Dämpfe (feuchtes pH-Papier: meist Amine)
- b) Thiole, Thioether, Disulfide: Geruch (sehr empfindlich, auch Spuren erkennbar)
- c) saure Verbrennungsgase (feuchtes pH-Papier) : Halogene
- d) stark Sauerstoffhaltige Verbindungen ergeben eine bläuliche Flamme (KEINE sauren Verbrennungsgase!)
- e) Beilsteinprobe: Substanz auf ausgeglühten Kupferdraht in Brennerflamme. Ergibt sich eine blaugrüne, sehr intensive Flammenfärbung weist dies auf chlor- und bromhaltige Verbindungen hin (sehr empfindlich!!)
- f) Hydrolysierbares Halogen: Analysesubstanz in Ethanol mit einigen Tropfen AgNO₃-Lösung versetzen: farblose bis gelbe Fällung, evtl. erst nach erhitzen
Bei sofortiger Fällung: ...oniumhalogenide & Säurechloride
bei langsamer Fällung: reaktive Alkylhalogenide (Tert-, benzyl-, allyl-. . .)
beim Erhitzen: primäre und sekundäre Alkylhalogenide, stark Akzeptor-substituierte Arylhalogenide & vicinale Dibromide
keine Fällung: Aryl- & Vinylhalogenide und einige hochchlorierte Verbindungen

Heteroatomnachweis über: g) Natriumaufschluss: Vorsicht!! Schutzscheibe

Nachweis von Hal, S & N in gereinigten Verbindungen: Zunächst wird eine Reaktion mit Natrium in Kälte durchgeführt. Diese weist bei Gasentwicklung und Verfärbung auf acide H-Atome oder reduzierbare Verbindungen hin. Vorsicht: Polynitroverbindungen reagieren sehr heftig und schnell (Explosion)!

Reaktionsanweisung: ca. 50mg Substanz in ein kleine RG geben und ein linsengroßes Stück Na ca. 4 cm oberhalb der Substanz auf die Glaswandung legen und mit der Bunsenflamme das Natrium schmelzen, sodass es in die Lösung läuft. in der heißen Zone der Flamme ca. 1-3 Minuten auf Rotglut erhitzen und auf sichtbare Reaktionen achten. Dann das noch glühende Reagenzglas in ein Becherglas mit ca. 10 ml Wasser fallen lassen, sodass es zerplatzt und das restliche Natrium abbrennt! (Achtung: Natrium kann auch verspritzen! Schutzscheibe!)

Ist alles abreagiert wird filtriert. Ein vorheriges Üben der Reaktion wird dringend empfohlen, dafür geeignete Verbindungen sind unter anderem Tosylchlorid, Pyridin oder Dimethylanilin. Bei niedrig siedenden Flüssigkeiten: ca. 5 Tropfen Analysesubstanz in ein kleines RG geben, ca. 3-4 cm darüber einen losen Glaswollstopfen anbringen, und darauf das Natrium legen. Im schräg gehaltenen RG Na erhitzen bis es schmilzt, dann das RG allmählich senkrecht stellen, so daß die Substanz siedet und Dämpfe auf das heiße Natrium treffen. Diese Reaktion sollte unter Aufglühen ablaufen. Wenn sämtliche Verbindung verbraucht ist, folgt eine Aufarbeitung wie oben beschrieben, aber mit erhöhter Vorsicht!

Nachweis von **Schwefel**: Einige Tropfen der Lösung mit verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure versetzen und auf den Geruch achten. Eine Reaktion mit Bleiacetat (In Lösung oder Bleiacetapapier) ergibt eine schwarze Fällung.

Nachweis von **Halogenen** (Cl, Br, I): nach Ansäuern mit HNO_3 und Aufkochen (Warum???) erfolgt ein weißer bis gelblicher Niederschlag bei Zugabe von Silbernitratlösung. Die Unterscheidung von Brom und Iod erfolgt indem man mit CH_2Cl_2 oder CHCl_3 die sehr schwach salpetersaure Lösung unterschichtet und einige Tropfen KMnO_4 -Lösung hinzugibt. Nach leichtem Schütteln wird überschüssiges Permanganat durch Zugabe von Oxalsäurelösung zerstört und die Verfärbung der organische Schicht beobachtet:

keine: Nur Chlor enthalten

gelb bis braun: Brom enthalten (Evtl Iod)

beim Zusatz von einigen Tropfen Allylalkohol: Violettfärbung weist auf Iod hin!

Flournachweis: Entfärbung eines Alizarin-Zirkon-Farblackes oder nach Eindampfen: Kriechprobe

Stickstoffnachweis nach Lassaigne: 2ml des noch alkalischen Filtrates werden mit ca 70mg FeSO_4 versetzt. Die grünliche Suspension wird kurz zum Sieden erhitzt und mit verdünnter HCl angesäuert. Blau oder Grünfärbung deutet auf die Anwesenheit von Stickstoff hin, bei einer Gelbfärbung muss vorher mit KF maskiert werden!

2.8 Nachweis funktioneller Gruppen

Eine Reihe funktioneller Gruppen kann direkt aus dem IR-Spektrum abgelesen werden: lokalisierte Gruppenschwingungen. Da z.B. verschiedene kumulierte Doppelbindungssysteme und Dreifachbindungen im Bereich $1920 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ erscheinen oder eine starke Bande bei 1750 cm^{-1} zwar eine Carbonylgruppe abbildet, aber in welcher Funktionalität (Keton, Ester, Urethan, konjugiert isoliert,

cyclisch) kann eine chemische Unterscheidung der Funktionalitäten weitere wichtige Hinweise zur Identifizierung liefern.

Aldehyde, Ketone: Dinitrophenylhydrazin liefert orange bis dunkel rote ND (Vorsicht: MEK als Vergällungsmittel in Ethanol)- kann als Derivat zur Identifizierung verwendet werden!

Fuchsin-schweflige Säure: violette Färbung mit Aldehyden, Tollens oder Fehling unterscheidet reduzierende von nicht reduzierenden: Aldehyde / Ketone . . .

Alkohole: OH- und C-O-Banden, Gasentwicklung (auf Wasserfreiheit achten!) mit Natrium, mit Cer- Ammoniumnitrat färbt sich die Lösung grün-braune bis rotbraune Lösung oder Niederschlag bei alkoholischen und phenolischen OH, starkes Oxidationsmittel, dass Polyole oder sogar Hydrochinon- und Brenzkatechinether oxidiert

Primäre und sekundäre Alkohole: Oxidation mit CrO_3 in verd. H_2SO_4 ergibt grünes Cr(III). Mit Lukas-Reagenz : (ZnCl_2 / HCl konz) ergibt sich bei niederen primären Alkoholen eine klare Lösung (bei Höheren nur teilweise Auflösung), sekundäre und allylische Alkohole lösen sich, trüben sich aber nach einigen (3-5) Minuten (Alkylchloride).

Tertiäre Alkohole (und Benzylalkohole) werden, wenn gelöst, augenblicklich umgewandelt.

Polyole (1,2-Diole etc): Komplexierung von Kupfer, auch nach Alkalisieren, entfärben Phenolphthalein-gefärbte Borax-Lsg.

Amide: Umwandlung in Hydroxamsäuren und deren Farbreaktion mit Fe-(III).

Aromatische Amide durch Umsetzung mit H_2O_2 . Aliphatische Amide durch Umsetzung mit Hydroxylamin*HCl

Nitrile: Bittermandel-Geruch von Benzonnitrilen, Nitril-Bande im IR (Intensität sehr stark vom Substitutionsmuster abhängig oder Umwandlung in Hydroxamsäure mit Hydroxylamin und KOH. Der Nachweis erfolgt hierbei durch Fe-(III)-Farbreaktion.

Amine: Isonitril-Probe (für primäre Amine). Der Nachweis kann auch über die Basizität, die Ninhydrin-Reaktion oder die Oxidation von aliphatischen Aminen mit Chloranil zu orangen bis roten Verbindungen erfolgen. Aromatische bilden grüne bis violette CT-Komplexe (diese sind auch für DC geeignet). Mit Dinitrochlorbenzol bilden primäre (und sekundäre) Amine gelbe Dinitroaniline.

Ester: Nachweis erfolgt durch C=O und C-O-Schwingungen im IR, dem „fruchtigen“ Geruch oder durch Rojahn-Probe: Verseifbarkeit nachgewiesen durch Entfärbung einer mit NaOH gerade alkalisch gemachten ethanolischen Lösung der Analysesubstanz mit Phenolphthalein; durch Reaktion mit Hydroxylamin zu Hydroxamsäuren, dann Umsetzung mit Fe-(III)-Salz.

Ether: Nachweis durch Geruch, oder der C-O-Bande im IR! Chemisch schwer von KW zu unterscheiden, lösen sich in konz Salzsäure oder konz. Schwefelsäure, Spaltungen mit HJ oder HBr. Niedere Ether können so in Alkylhalogenide überführt werden und als solche derivatisiert werden.

Methylketone und 1-substituierte Ethanole: Nachweis über Liebensche Haloformprobe

Nitroverbindungen: Oxidieren $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (graugrünes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist ein sehr starkes Reduktionsmittel): Zusatz einer alkoholischen Lösung einer Nitroverbindung, Nitrites, Nitrates, Hydroxylamines gibt braunes bis schwarzes $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Primäre aliphatische Nitroverbindungen geben mit NaNO_2 Nitrolsäuren deren Anion rot ist, sekundäre Nitroverbindungen geben blaue CHCl_3 - extrahierbare Pseudonitrole. Insbesondere Nitroarene können mit Sn/HCl oder SnCl_2 zu Aminen reduziert werden, die dann als Amine nachgewiesen werden können.

Mercaptane: Nachweis durch Geruch, mit Nitrit/H⁺ zu roten Thionitrosoverbindungen, Cu-Mercaptide sind oft fällbar

Sind die funktionellen Gruppen einer Verbindung aus spektroskopischen und chemischen Untersuchungen bekannt, werden die Verbindungen derivatisiert: d.h. mit Reagenzien umgesetzt, die für ihren allgemeine Anwendbarkeit und Bildung (hoch) schmelzender, durch Umkristallisation reinigbarer Derivate bekannt sind. Die Schmelzpunkte solcher Verbindungen sind in einigen Tabellenwerken aufgelistet (aufsteigend, nach Derivaten getrennt). Die klassische Analytik stellt zunächst zwei Derivate her, deren Schmelzpunkt nach Umkristallisation gemessen wird und mit den Tabellen abgeglichen wird (Vertrauensbereich +5°>eigener Schmelzpunkt>-20°). Bei Übereinstimmungen (und Vergleich mit anderen Informationen wie Löslichkeit, Vorproben . . .) wird mindestens ein solches Derivat mit einer authentischen Probe erzeugt dieses umkristallisiert und der Mischschmelzpunkt bestimmt. Dazu wird das Derivat der Analysenprobe, das der Vergleichsverbindung und eine Mischung beider parallel geschmolzen. Wenn der Schmelzpunkt des Gemisches zwischen den Schmelzpunkt von Analyse und Referenz liegt (die nicht mehr als ca. 5 – 10° voneinander abweichen sollen) so ist mit hoher Sicherheit die Identität anzunehmen, liegt der Schmelzpunkt der Mischung unter denen von Analyse und Referenz, so ist Identität auszuschließen. Die Bestimmung des Schmelzpunktes sollte in der Nähe des Schmelzpunkt nur mit Heizraten von ca. 1° pro Minute erfolgen.

2.9 typische Derivatisierungen

Alkohole: Umsetzung mit p-Nitro- oder 3,5-Dinitrobenzoylchlorid: Nitrobenzoate (recht hydrolyseempfindlich) (Bei Estern kann eine Umesterung mit den Nitrobenzoesäuren recht schnell zur Identifizierung des Alkoholteiles dienen) oder Umsetzung mit Nitrophthalsäureanhydrid zu titrierbaren Nitrophthalhalbestern. Niedere primäre oder sekundäre Alkohole in wäßriger Lösung (z.B. aus Hydrolysen von Alkylhalogeniden, Estern) können in warme verdünnte Dichromat/ Schwefelsäure getropft werden, wobei ein Teil des Aldehyds/Ketons mit Wasser abdestilliert wird: Derivatisierung als Dinitrophenylhydrazon in der Vorlage. Umsetzung von Alkoholen mit Naphthylisocyanat (evtl. Triethylamin-Zusatz) zu Naphthylurethanen oder Nachweis von Alkoholen mit Lukas-Reagenz zu Alkylchloriden und deren Derivatisierung.

Phenole: Umsetzung mit Chloressigsäure zu Aryloxyessigsäuren, Naphtylurethane (NEt₃-Zusatz!); Nitrophthalhalbester; Umsetzung mit p-Br-, p-Nitro- oder p-Phenylphenacylbromid zu Phenacylethern; Acetylierung mit Acetanhydrid/DMAP.

Aldehyde, Ketone und deren Acetale: Nachweis erfolgt durch Umsetzung mit salzsaurem Dinitrophenylhydrazin zu Dinitrophenylhydrazonen oder mit Semicarbazid und HCl zu Semicarbazonen, oder zu Dimedonderivaten. Bei acetalen muß der Alkoholteil gesondert derivatisiert werden

Amine: Bildung von Sulfonamiden (z.B. aus Hinsberg!) oder Umsetzung mit Nitrophthalsäureanhydrid: Keine Rk für tertiäre Amine, baselösliche Phthalamsäure aus sekundären Aminen, baseunlösliches Phthalimid aus primären Aminen

Des weiteren Quaternierung mit CHCl₃ zu quaternären „Methiodiden“ (schwierige Unterscheidung wieviele Methylgruppen neu am Amin sind). Lösen in absolutem Ether und Einleiten von HCl-Gas (aus NaCl und H₂SO₄) um Aminhydrochloride (oft hygroskopisch!) darzustellen.

Aminosäuren: am besten Chromatographisch z.B. mit Butanol/Eisessig/Wasser (8/2/2) und Identifizierung der spots mit Ninhydrin. Empfindliche Aminosäuren:

zunächst Umsetzung mit Dansylchlorid, dann Chromatographie, z.B. Essigsäure/Toluol. Immer mit Referenzverbindung!

Bildung der Naphthylharnstoffe oder Benzamide.

Carbonsäuren (auch aus Hydrolysen von Estern, Amiden, Nitrilen): Umwandlung in die Säurechloride mit Thionylchlorid und Umsetzung mit Ammoniak, Anilin, besser mit p-Toluidin zu Amiden. p-Nitrobenzylester und p-substituierte Phenacylester: diese können aus wasserhaltigen Lösungen der Carbonsäuren mit den Phenacylhalogeniden gewonnen werden (wichtig für die Identifizierung der Säurekomponente eines Esters). **Carbonsäureester** müssen als Alkohol- und als Säurekomponente bestimmt werden (siehe dort). Auch: Nachweis der Carbonsäure durch Aminolyse des Esters mit Benzylamin, durch Aminolyse mit p-Toluidin (Grignard-Reagenz als Base meist notwendig).

Chinone sind meist kristallin, durch Acetanhydrid in Gegenwart von Zn werden sie zu den Hydrochinon- oder Brenzkatechin-diacetaten reduziert/acyliert.

Ether: müssen in beide Teile gespalten werden (HBr/HOAc oder HI) und dann die Alkylhalogenide und evtl Phenole identifiziert werden. Höher siedende Ether können z.T mit Dinitrobenzoylchlorid/ $ZnCl_2$ gespalten werden. Rein aromatische Ether werden nicht gespalten.

Halogenalkane & Benzylhalogenide werden nach Identifizierung des Halogens am besten mit Thioharnstoff umgesetzt und das Alkylthiuroniumsalz mit Pikrinsäure zu einem schwer löslichen Salz gefällt und umkristallisiert. Eine Grignard-Reaktion kann durchgeführt werden, CO_2 -Zusatz führt zur Carbonsäure (vide supra). Zusatz von Naphthylisocyanat führt zum Naphthylamid.

Geminale Dihalogenverbindungen geben durch Hydrolyse Aldehyde, Ketone

Halogenaromaten können über Grignard-Reaktionen umgewandelt werden, einfacher ist meist die Chlorsulfonierung und Umsetzung zum Sulfonamid.

Alkane können am besten durch Gaschromatographie identifiziert werden.

Alkene addieren Brom oder werden mit Permanganat zu Diolen umgesetzt. Am besten ist auch hier die Gaschromatographie. Epoxydierung und Pinakolon-Umlagerung führt manchmal zu Ketonen.

Alkine lassen sich mit $HgSO_4/H_2SO_4$ hydratisieren und als Keton nachweisen (eventuell Problem der Regioselektivität!). IR und GC liefern auch Nachweismöglichkeiten.

Aromaten: Elektronenreiche Arene bilden leicht Charge-Transfer-Komplexe mit Pikrinsäure. Acylierung mit Phthalsäureanhydrid führt zu Aroylbenzoesäuren, mit Chlorsulfonsäure und anschließend Ammoniak werden Sulfonamide gebildet. Die Nitrierung ist häufig zu unselektiv. Seitenketten können durch alkalisches Permanganat zu Benzoesäuren abgebaut werden.

Carbonsäurenitrile und -amide: Diese Gruppe ist in IR-Spektren meist sehr gut zu erkennen. Eine Hydratisierung eines Nitrils zum Amid gelingt meist mit konz. H_2SO_4 bei ca. $100^\circ C$. Die Hydrolyse der Carbonsäureamide gelingt durch saure Hydrolyse mit Salzsäure oder alkalische Hydrolyse mit KOH/Diethylenglycol, braucht aber meist erhebliche Zeit. Neben der Carbonsäure muß auch das Amin (z.B. durch Absorbieren flüchtiger Amine in HCl-haltiger Vorlage) identifiziert werden (außer bei Nitrilen als Edukten).

Sulfonsäuren werden in Sulfonylchloride umgewandelt (PCl_5) und als Amide identifiziert, Alkalisalze der Sulfonsäuren und S-Benzylisothiuroniumchlorid geben in wäßriger Lösung nach Salzsäurezusatz oft gut kristallisierende Salze.

Thiole kann man leicht mit Dinitrochlorbenzol zu gut kristallisierenden Thioethern umwandeln.

Kohlenhydrate können über Osazone, deren Drehwerte oder durch Chromatographie und Anfärbung mit Anisaldehyd/Schwefelsäure etc. nachgewiesen werden.

Nitroverbindungen werden zunächst mit Sn oder SnCl_2 zu den Aminen reduziert.

3 Notizen zur Dünnschicht-Chromatographie

(DC - engl TLC = thin layer chromatography)

Das ständige Hilfsmittel des Organikers, zur Verfolgung von Reaktionen, Reinigungsoperationen, zur Beurteilung der Reinheit und zur Beurteilung chemischen wie physikalischen Verhalten.

Vorbereiten und Entwickeln eines Chromatogrammes:

1. Wahl der stationären Phase: meist SiO_2 auf Al (saure stationäre Phase, aber auch Al_2O_3 (neutral), Cellulose, Polyamid, RP-Phasen . . . auf Glas, Polyamid . . möglich).

2. Größe der DC-Karte: der Zahl der zu untersuchenden Fraktionen angepasst! Standardkarten (ca 5cm x 8cm) können mit einer scharfen Schere und etwas Übung geschnitten werden. Sinnvoll ist die Karte quer zu schneiden, so können Streifen passender Breite für die notwendige Zahl der Untersuchungsmischungen erzeugt werden: z. B. 1,5 cm für 1 Spot, 2 cm für 2 Spots oder 4 cm für 6 Spots. Die Sorbensschicht darf vom Träger nicht abplatzen - sollte dem doch so sein, dieses Ende nach oben. Es ist sinnvoll, die unteren Ecken leicht schräg abzuschneiden um Kapillarkräfte zu vermeiden. Aufgabe der Substanz: Die Verbindung sollte aus verdünnter Lösung in einem flüchtigen, wenig polaren Lösemittel mit einer Kapillare aufgetüpfelt werden. Der Durchmesser des Spots sollte 3 mm nicht überschreiten. Bei sehr dünnen Lösungen muß mehrfach getüpfelt werden, zu konzentrierte hingegen müssen verdünnt werden. Die Punkte sollten einen Abstand von ca. 5 mm zueinander und zur Grundkante haben (Die Karte darf nur 2 mm in den Eluenten eintauchen). Die Kapillaren erzeugt man am besten durch Ausziehen einer in der Bunsenflamme erweichten Pasteurpipette (ca 20 Kapillaren/Pipette), Schmelzpunktsröhrchen sind nicht geeignet!

3. Wahl der mobilen Phase: Petrolether, Toluol, Essigester, Methanol (steigende Elutionskraft) und Mischungen „benachbarter“ Eluenten sind die erste Wahl. Prinzipiell kann jedes LM als Eluent dienen (sofern genügend flüchtig und wenig viskos). Je nach Herkunft der Probe wählt man zunächst ein mehr oder minder polares Laufmittel um in der Folge die Polarität so zu steigern/senken, dass ein R_f von ca. 0,3 resultiert. (R_f = Verhältnis der Laufstrecken von Substanz zu Eluent).

4. Systematischer Ansatz: Fleck auf DC-Karte. Mit Kapillare sukzessive Lösemittel steigender Polarität in das Zentrum des Fleckes bringen - Beobachtung des Fließverhaltens (Bei Carbonsäuren ist Zusatz von wenigen % Eisessig, bei Aminen einige % Triethylamin zum Eluenten häufig notwendig, um „Schmierer“ zu unterdrücken oder überhaupt die Verbindung zum Laufen zu bringen.)

5. Vorbereiten der DC: eine verdünnte Lösung der Substanz in leicht flüchtigem LM geringer Polarität wird mit einer Kapillare (z.B. durch Ausziehen von mit Brenner erweichten Pasteurpipetten) ca. 1 - 1,5 cm oberhalb des unteren Randes der DC-Karte ein Fleck von ca. 2 -3 mm Durchmesser erzeugt (bei sehr verdünnten Lösungen unter Abblasen des LM). Auf ca 5 cm passen bei etwas Übung mindestens 7 Spots. Die Flecke sollen nicht größer sein als 2 -3 mm Durchmesser, die Substanzmenge soll so bemessen sein, dass die Flecke nach der Entwicklung der DC nicht mehr als doppelt so groß sind ! Übungssache

6. Entwickeln der DC: Der Eluent wird in eine DC-Kammer (ca. 0,3 cm hoch) gefüllt. An der Wandung Filterpapier, das in den Eluenten eintaucht um eine dampfgesättigte Atmosphäre zu garantieren. DC-Karte (nur an den Kanten, nie auf der Fläche anfassen) mit Pinzette schräg einstellen, so dass die Unterkante der Karte (Nicht die Flecke) in den Eluenten eintauchen, Verschließen und laufen lassen. Wenn die Lösemittelfront das obere Ende fast erreicht hat, herausnehmen, markieren (Bleistift!) und trocknen lassen, evtl anfühen.

7. Identifizieren: Farbe? UV-Absorption (254 nm), Fluoreszenz (366 nm), Jodkammer: in Joddampf werden nach einigen Minuten meist braune Flecken auch nicht absorbierender Verbindungen sichtbar (selten violette oder farblose auf braunem Grund). Andere nicht oder wenig spezifische Reagenzien: KMnO_4 (sofortige Entfärbung nur bei Alkenen, Alkinen (Aldehyden, Hydrazinen, Thiolen . . .) langsamere auch bei Alkoholen, Aminen, Phenolen

Anisaldehyd/Schwefelsäure und ähnliche färben nach Erhitzen fast alles an.

8. Spezifischere Derivatisierungen: Tauchreagenzien! Karte kurz in die Lösung eintauchen, dann meist trockenfühen oder bei 100° entwickeln. Z.B. Aldehyde, Ketone mit Dinitrophenylhydrazin, primäre Amine mit Ninhydrin, Amine allgemein mit Dragendorffs Reagenz (essigsäures Tetraiodobismutat), Enolisierbare 1,3-Dicarbonylverbindungen und Enole (auch Phenol!) mit salzsaurem FeCl_3 , stark reduzierende Verbindungen mit AgNO_3 uva.

9. Nicht geeignet: für leicht flüchtige Verbindungen oder unlösliche Verbindungen. Schwer flüchtige & polare Lösemittel z.B. DMSO, DMF, Diglyme aus Reaktionsmischungen stören!

4 Bestimmung von Mol- und Äquivalentmassen

Massenspektrometrie: wird häufig zur Bestimmung der Molmasse eingesetzt, insbesondere die schonenden Verfahren FD, ESI und MALDI-ToF. EI hingegen führt zu Fragmentierung.

Das Massenspektrum liefert Signale bei m/z : diese können, neben dem gesuchten Molekülion, auch Fragmente, Assoziate (z.B. Dimere, Hydrate..) mehrfach geladene Ionen (z.B. bei höher konjugierten, elektronenreichen oder mehrfach (de-)protonierbaren Verbindungen) oder Verunreinigungen sein. Letzteres ist besonders tückisch, da die Ionisierungswahrscheinlichkeit verschiedener Verbindungen sehr unterschiedlich sein kann.

Schmelzpunktserniedrigung: Die Schmelzpunktserniedrigung ist das klassische Verfahren: Depression des Schmelzpunktes eines Lösemittels hängt von der molaren Konzentration des Gelösten und der kryoskopischen Konstante des Lösemittels ab. Einfacher und schneller ist die „Methode nach Rast“ - In Lösemitteln wie Campher u. ä. mit hoher kryoskopischer Konstante und relativ hohem Schmelzpunkt wirkt sich eine bestimmte Menge an Gelöstem weit stärker aus. Die Bestimmung geschieht durch zwei einfache Schmelzpunktsbestimmungen (vor und nach dem Zusammenschmelzen abgewogener Mengen). Ein Beckmann-Thermometer ist hier i.a. nicht notwendig.

Siedepunktserhöhung: wird im allgemeinen nur noch sehr selten verwendet.

Osmometrie, Dampfdruckosmometrie & Viskosimetrie werden hauptsächlich in der Polymerchemie verwendet (Zahlenmittel)

„Äquivalentgewichte“: Molekülmasse/funktionelle Gruppe: Maßanalytische Bestimmung funktioneller Gruppen bei bekannter Einwaage.

Direkt bestimmbare Funktionalitäten: Amine, Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren durch Säure-Base-Titration gegen geeignete Indikatoren (eventuell

unter Aufnahme einer Titrationskurve bei schwach basischen/sauren Verbindungen oder Verbindungen mit mehreren Protolysestufen). Amine werden meist in Eisessig mit Perchlorsäure gegen Kristallviolett titriert. Analytische Hydrierung (Messung des Wasserstoffverbrauchs bei Hydrierung über Pt, evtl Hydrierkurve). Redox titrationen (z.B. Oxidation von Thiolen mit Jod und Rücktitration mit Thiosulfat)(insbesondere als Bestimmung von "Jodzahl", „Rhodanzahl“ etc. bei der Qualitätsbestimmung fester Öle etc.). Argentometrie (z.B. Ammonium- und Phosphoniumsalze & sehr leicht hydrolysierende Halogenverbindungen), Bestimmung acider H nach Čerevitinow: Umsetzung mit Methylmagnesiumhalogeniden in Anisol oder Diisooamylether und volumetrische Bestimmung des freigesetzten Methans.

Indirekt bestimmbare Funktionalitäten: nach Umsetzung mit geeigneten Reagenzien wird eine freigesetzte Komponente bestimmt oder das Reaktionsprodukt umkristallisiert, eingewogen und eine neue Funktionalität bestimmt. Oximtitration: Eine auf einen bestimmten pH-Wert eingestellte (meist Umschlagspunkt von Bromthymolblau) Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid wird mit dem Aldehyd oder Keton versetzt und nach deren Reaktion die Menge freigesetzter Salzsäure bestimmt.

Alkohole über 3-Nitrophthalsäureester: Der Alkohol wird nach Schotten-Baumann - Variante Einhorn - mit Nitrophthalsäureanhydrid umgesetzt, umkristallisiert und der gereinigte Halbestoff in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure zurücktitriert.

Nitroverbindungen: nach Reduktion mit Sn als Amin Alkylhalogenide (und leicht reagierende Alkohole wie tert. oder benzyliche nach Umsetzung mit HCl) durch Alkylierung von Thioharnstoff, Zugabe von Pikrinsäure zum S-alkylisothiuroniumsalz, Umkristallisation des Pikrates und Titration in Eisessig mit Perchlorsäure gegen Kristallviolett.

Alkine nach Hydratisierung (Hg^{2+}) über Oximtitration.

Primäre Aminogruppen von Aliphaten, Aminosäuren: Nach van Slyke: Umsetzung mit salpetriger Säure und volumetrische Bestimmung des freigesetzten Stickstoffes.

Titration von Aminosäuren nach Sørensen: Die Umsetzung der freien Aminogruppe einer Aminosäure mit Formaldehyd reduziert deren Basizität - Rücktitration mit NaOH.

Diole: Spaltung mit Periodsäure, Umsetzung überschüssiger Periodsäure mit Iodid und Bestimmung freigesetzten Iods mit Thiosulfat. tertiäre Amine: Quaternierung mit Methyljodid und argentometrische Bestimmung des Jodids mit Chromat als Indikator.

Ester: Durch alkalische Hydrolyse und Bestimmung des Alkali-Verbrauchs.

Organische Peroxide: Umsetzung mit NaI in Eisessig/Propanol und Titration mit Thiosulfat. Quantitative Bestimmung von Methoxyl und Ethoxyl nach Zeisel: Durch Spaltung der Ether mit Jodwasserstoffsäure (in Gegenwart von Phosphor), Abdestillieren des Jodalkans, auffangen in AgNO_3 -Lösung und gravimetrische Bestimmung des AgI bzw. Titration.

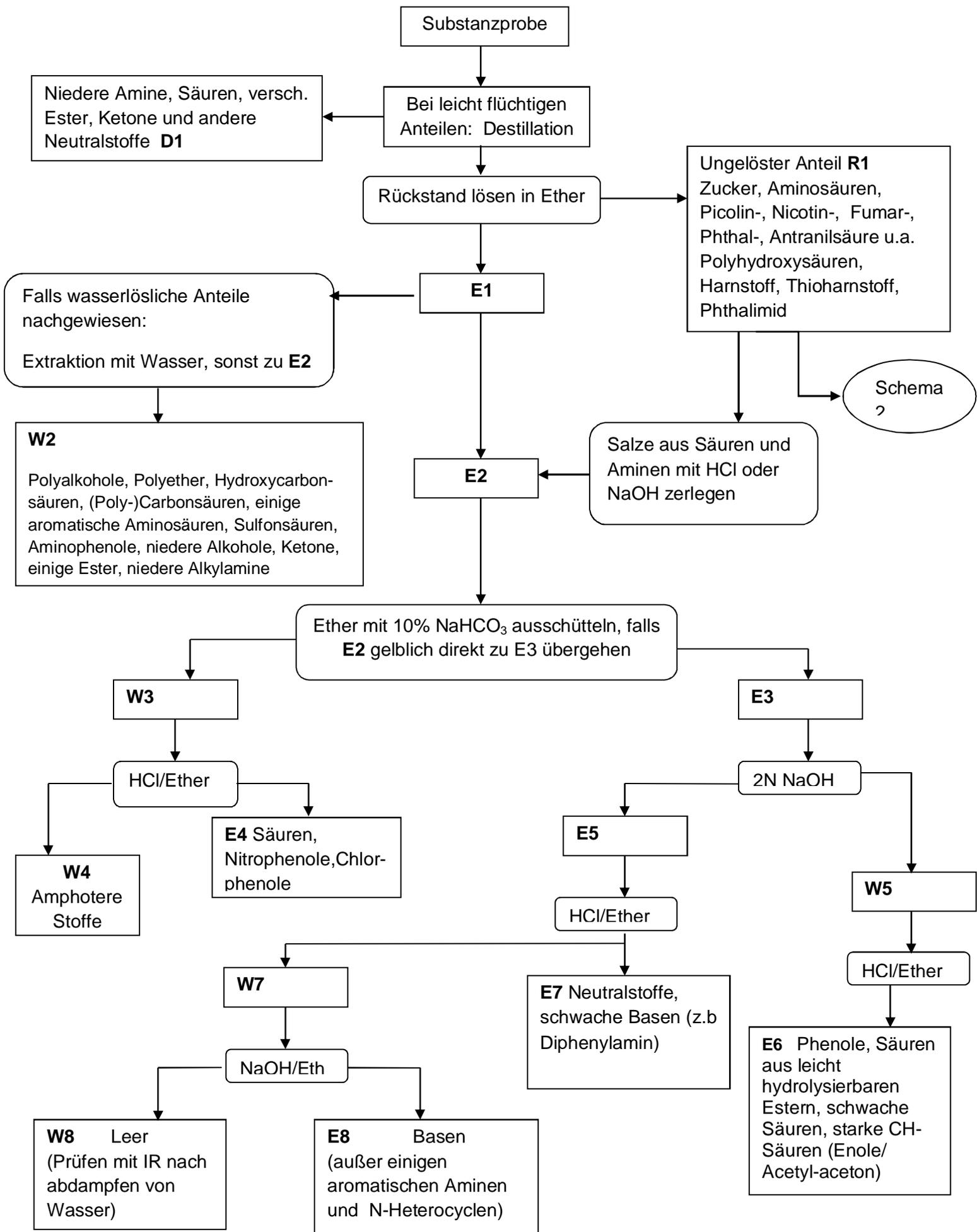
Titration von Butyllithium, Naphthalin-Lithium etc:

1. einfache Variante: Hydrolyse und Bestimmung des freigesetzten Alkali mit Salzsäure gegen Phenolphthalein (Nachteil: durch Zersetzung von BuLi entstandenes LiOH und LiH wird mit erfaßt.)

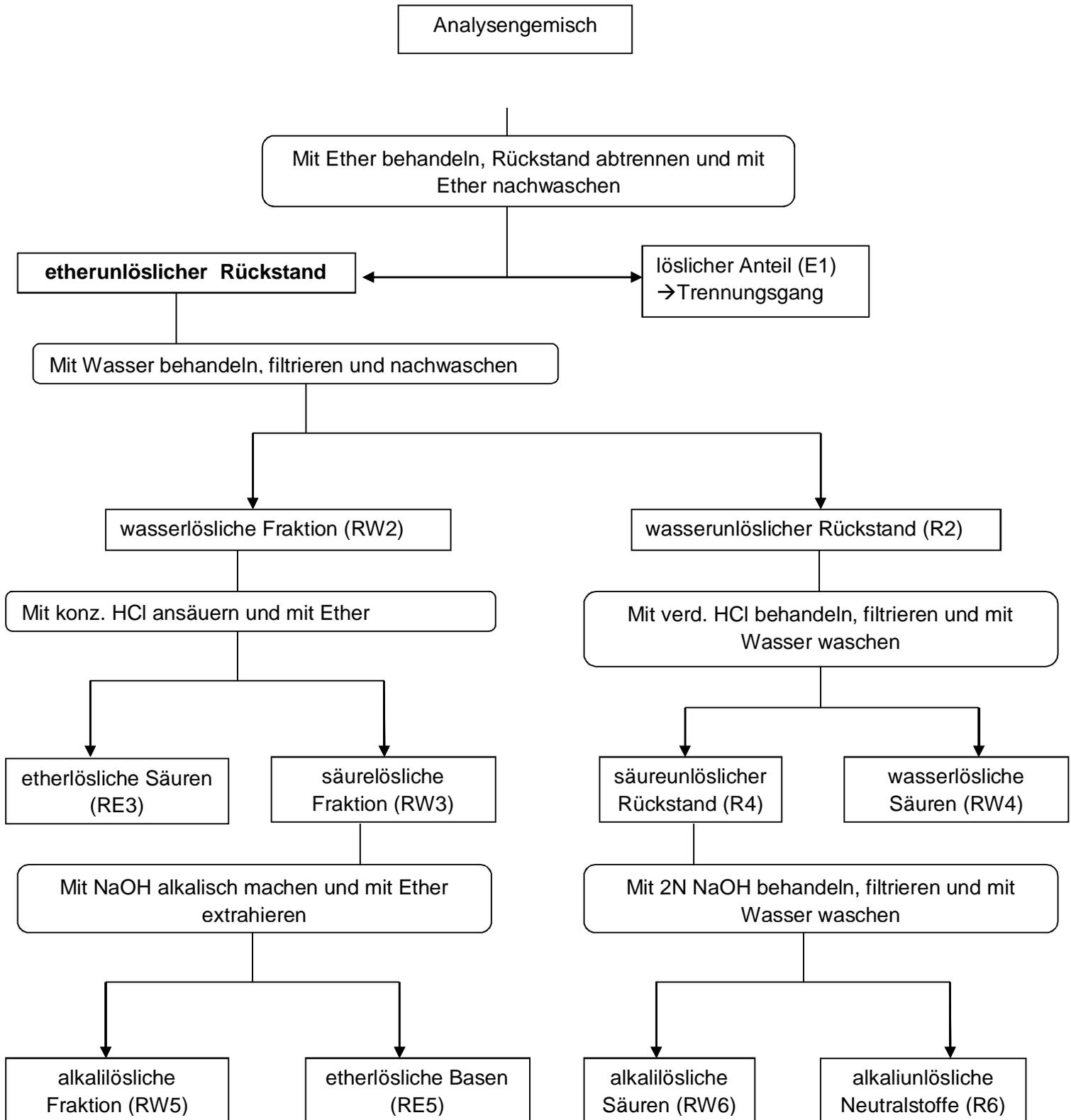
2. Doppeltitration: 1. Bestimmung des Gesamt-Alkali wie oben, dann Umsetzung eines

Aliquots BuLi mit 1,2-Dibromethan, Hydrolyse und Bestimmung des Rest-Alkali und Bildung der Differenz. (Gilman, JACS 66 1944 1515; J. Organomet. Chem. 2 1964 447; insbesondere Gilman in Organic Reactions ca. Band 6)

5 Schemata Ethertrennungsgang



5 Schemata Ethertrennungsgang: unlöslicher Rückstand



5 Schemata Ethertrennungsgang: wasserlösliche Bestandteile

